

PAT-NO: JP411279240A
DOCUMENT- JP 11279240 A
IDENTIFIER:
TITLE: PHOTO-CURING RESIN COMPOSITION AND COATING MATERIAL

PUBN-DATE: October 12, 1999

INVENTOR-INFORMATION:

NAME COUNTRY
YUKIYASU, KENICHI N/A
HAMADA, KEIJI N/A

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME COUNTRY
HITACHI CHEM CO LTD N/A

APPL-NO: JP10084532

APPL-DATE: March 30, 1998

INT-CL C08F290/06 , C09D004/06 , C09D005/00 , C09D175/16 ,
(IPC): C08G018/67

ABSTRACT:

PROBLEM TO BE SOLVED: To produce the subject composition having improved surface-curability of a coating film while keeping the flexibility, causing little yellowing of a coating film with time after curing, having low viscosity to be usable as a solventless coating composition and producible at a low cost by compounding a specific urethane compound with a photo-polymerizable monomer and a photo-polymerization initiator.

SOLUTION: This composition contains (A) a urethane compound having unsaturated double bonds at both terminals and produced by reacting (i) an isocyanate compound having two isocyanate groups (preferably xylylene diisocyanate, or the like), (ii) a polyoxytetramethylene

glycol compound having a number-average molecular weight of 300-1,300, (iii) a glycol compound expressed by formula I ((a) is an integer of

COPYRIGHT: (C)1999,JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-279240

(43) 公開日 平成11年(1999)10月12日

(51) Int.Cl.⁸

識別記号

F I

C 0 8 F 290/06

C 0 8 F 290/06

C 0 9 D 4/06

C 0 9 D 4/06

5/00

5/00

C

175/16

175/16

// C 0 8 G 18/67

C 0 8 G 18/67

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 9 頁)

(21) 出願番号

特願平10-84532

(22) 出願日

平成10年(1998) 3 月30日

(71) 出願人 000004455

日立化成工業株式会社

東京都新宿区西新宿 2 丁目 1 番 1 号

(72) 発明者 往安 健一

茨城県鹿島郡波崎町大字砂山五番町 日立

化成工業株式会社鹿島工場内

(72) 発明者 ▲濱▼田 啓司

茨城県鹿島郡波崎町大字砂山五番町 日立

化成工業株式会社鹿島工場内

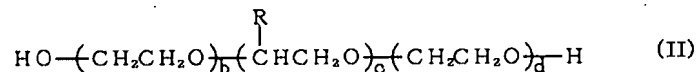
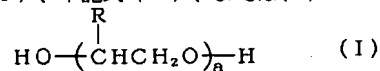
(74) 代理人 弁理士 若林 邦彦

(54) 【発明の名称】 光硬化性樹脂組成物及び塗料

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 可撓性を保ちながら塗膜の表面硬化性を向上させ、硬化後の塗膜の経時黄変が少なく、また、低粘度で無溶剤型として適用でき、また、廉価な光硬化性樹脂組成物及び塗料の提供。

【解決手段】 1 分子中にイソシアネート基を 2 個有するイソシアネート化合物 (a) ポリオキシテトラメチレングリコール化合物 (b)、下記式 (I)、または、下



記式 (II) のグリコール化合物 (c) 及びヒドロキシル基を有するエチレン性不飽和化合物 (d) を反応させて得られる両末端に不飽和二重結合を有するウレタン化合物 (A)、不飽和二重結合を有する光重合性単量体

(B) 並びに光重合開始剤 (C) を含有してなる光硬化性樹脂組成物およびこの光硬化性樹脂組成物を含有してなる塗料。

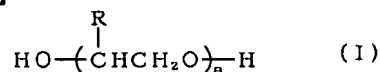
(式 (I) 中、a は 1 以上の整数、R は水素原子又はメ

チル基、式 (II) 中、b、c、d は正の整数)

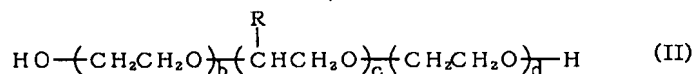
【特許請求の範囲】

【請求項1】 1分子中にイソシアネート基を2個有するイソシアネート化合物(a)、数平均分子量300～1300のポリオキシテトラメチレングリコール化合物(b)、一般式(I)

【化1】



*



(但し、b、c、dは1以上の整数であり、数平均分子量は300～1000である)で表されるグリコール化合物(c)及びヒドロキシル基を有するエチレン性不飽和化合物(d)を反応させて得られる両末端に不飽和二重結合を有するウレタン化合物(A)、光硬化可能な不飽和二重結合を1分子中に1個以上有する光重合性単体(B)並びに光重合開始剤(C)を含有してなる光硬化性樹脂組成物。

【請求項2】 両末端に不飽和二重結合を有するウレタン化合物(A)を得る反応における各成分の比が、ヒドロキシル基含有不飽和化合物(e)中に存在するヒドロキシル基のモル数を2としたときにイソシアネート化合物(a)のモル数が2～6であり、イソシアネート化合物(a)のイソシアネート基1当量に対して、ポリオキシテトラメチレングリコール化合物(b)、グリコール化合物(c)及びヒドロキシル基を有するエチレン性不飽和化合物(d)中に存在するヒドロキシル基の合計が1～1.1当量である請求項1記載の光硬化性樹脂組成物。

【請求項3】 イソシアネート化合物(a)が、イソフォロンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、テトラメチルキシリレンジイソシアネートから選ばれる1種又は2種以上の化合物(a1)であるか、又は前記(a1)とトリレンジイソシアネート(a2)を、そのモル比が(a2)/(a1) ≤ 2.5で含むものである請求項1又は2記載の光硬化性樹脂組成物。

【請求項4】 両末端に不飽和二重結合を有するウレタン化合物(A)の数平均分子量が、1000～4000である請求項1、2又は3記載の光硬化性樹脂組成物。

【請求項5】 両末端に不飽和二重結合を有するウレタン化合物(A)と光重合性単体(B)の重量比が、(A)/(B)で25/75～5/95であり、光重合開始剤(C)が(A)成分と(B)成分の合計量に対して1～10重量%である請求項1～4のいずれかに記載の光硬化性樹脂組成物。

【請求項6】 請求項1～5のいずれかに記載の光硬化性

* (但し、aは1以上の整数であり、Rは水素原子又はメチル基であり、分子量62以上、数平均分子量700以下である)で表されるか、または、一般式(II)

【化2】

※性樹脂組成物を含有してなる塗料。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は紫外線又は電子線の照射によって硬化可能な塗料として有用な光硬化性樹脂組成物及びこれを用いた塗料に関する。特に、低粘度で無溶剤型として使用可能であり、硬化後の塗膜の経時黄変が少なく、塗膜表面の硬化性、硬化フィルムの伸び、抗張力に優れた光硬化性樹脂組成物及び塗料に関する。

【0002】

【従来の技術】近年、紫外線又は電子線の照射によって硬化可能な樹脂組成物が開発され、コーティング用塗料、接着剤、粘着剤等に利用されている。このような樹脂組成物の中でもウレタンアクリレートは、例えば特開昭50-66596号公報、特開昭50-94090号公報、特開昭48-25095号公報、特開昭64-24817号公報等に数多く知られている。昨今、生産性の向上を目的に、コーティング用途における使用が増加し、その要求特性も多種多様になってきている。なかでも、硬化塗膜が柔軟性を有し、かつ、硬化性に優れ、硬化後の経時黄変度が少ない光硬化性樹脂組成物及び塗料の要求が高くなっている。しかしながら、ハンドリング性を考え低粘度を優先させると硬化塗膜の伸びが低下し、また分子量を大きくさせることにより硬化塗膜の伸びを向上させると塗膜の表面硬化性が低下する上に、樹脂粘度も高くなってしまいう問題があった。

【0003】

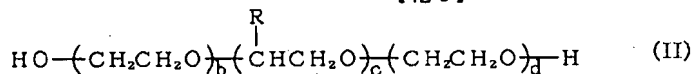
【発明が解決しようとする課題】請求項1～4記載の発明は、良好な伸び率と破断強度、すなわち可とう性を保ちながら塗膜の表面硬化性を向上させ、硬化後の塗膜の経時黄変が少なく、また、低粘度で無溶剤型として適用できるものであり、また、廉価な材料で提供できる光硬化性樹脂組成物に関する。また、請求項5記載の発明は、良好な伸び率と破断強度、すなわち可とう性を保ちながら塗膜の表面硬化性を向上させ、硬化後の塗膜の経時黄変が少なく、また、低粘度で無溶剤型として適用できるものであり、また、廉価な材料で提供できる塗料に関する。

【0004】

【課題を解決するための手段】すなわち本発明は、1分子中にイソシアネート基を2個有するイソシアネート化合物(a)、数平均分子量300~1300のポリオキシテトラメチレングリコール化合物(b)、一般式

(I)

【化3】



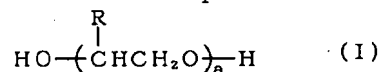
(但し、b、c、dは1以上の整数であり、数平均分子量は300~1000である)で表されるグリコール化合物(c)及びヒドロキシル基を有するエチレン性不飽和化合物(d)を反応させて得られる両末端に不飽和二重結合を有するウレタン化合物(A)、光硬化可能な不飽和二重結合を1分子中に1個以上有する光重合性単量体(B)並びに光重合開始剤(C)を含有してなる光硬化性樹脂組成物に関する。

【0005】また本発明は、前記の両末端に不飽和二重結合を有するウレタン化合物(A)を得る反応における各成分の比が、ヒドロキシル基含有不飽和化合物(e)中に存在するヒドロキシル基のモル数を2としたときにイソシアネート化合物(a)のモル数が2~6であり、イソシアネート化合物(a)のイソシアネート基1当量に対して、ポリオキシテトラメチレングリコール化合物(b)、グリコール化合物(c)及びヒドロキシル基を有するエチレン性不飽和化合物(d)中に存在するヒドロキシル基の合計が1~1.1当量である光硬化性樹脂組成物に関する。また本発明は、前記のイソシアネート化合物(a)が、イソフォロンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、テトラメチルキシリレンジイソシアネートから選ばれる1種又は2種以上の化合物(a1)であるか、又は前記(a1)とトリレンジイソシアネート(a2)を、そのモル比が(a2)/(a1)≤2.5で含むものである光硬化性樹脂組成物に関する。

【0006】また本発明は、前記の両末端に不飽和二重結合を有するウレタン化合物(A)の数平均分子量が、1000~4000である光硬化性樹脂組成物に関する。また本発明は、前記の両末端に不飽和二重結合を有するウレタン化合物(A)と光重合性単量体(B)の重量比が、(A)/(B)で25/75~5/95であり、光重合開始剤(C)が(A)成分と(B)成分の合計量に対して1~10重量%である光硬化性樹脂組成物に関する。また本発明は、前記の光硬化性樹脂組成物を含有してなる塗料に関する。

【0007】

【発明の実施の形態】本発明で使用する1分子中にイソシアネート基を2個以上有するジイソシアネート化合物※50



(但し、aは1以上の整数であり、Rは水素原子又はメチル基であり、分子量62以上数平均分子量700以下である)で表されるか、または、一般式(II)

【化4】

※物(a)としては、キシリレンジイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、テトラメチルキシリレンジイソシアネート、イソフォロンジイソシアネート、水素添加されたトリレンジイソシアネート、水素添加されたキシリレンジイソシアネート、水素添加されたジフェニルメタンジイソシアネートなどが挙げられる。

【0008】これらの中で、得られる両末端に不飽和二重結合を有するウレタン化合物(A)のハンドリング性を考えるとイソフォロンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、テトラメチルキシリレンジイソシアネートから選ばれる1種又は2種以上の化合物(a1)であるか、または、前記(a1)とトリレンジイソシアネート(a2)を配合モル比が(a2)/(a1)≤2.5で含むものは、粘度およびチキソ性が低く、硬化後の塗膜を難黄変にできるために最適である。なお、前記のモル比が2.5を超えると樹脂にチキソ性が現れハンドリングが低下するだけでなく、硬化後の塗膜が経時で黄変しやすい。

【0009】本発明においては、グリコール成分として、ポリオキシテトラメチレングリコール化合物(b)を用いるが、この数平均分子量は300~1300である。数平均分子量が300未満だと塗膜の十分な伸びが得られず、1300を超えると十分な強度が得られず、塗膜表面の硬化性が不十分で未硬化感が残る。好ましい数平均分子量は350~950である。なお、数平均分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィ法により測定し標準ポリスチレン検量線を用いて得ることができる。

【0010】本発明においては、グリコール成分として、前記(b)成分と共に、グリコール化合物(c)として、前記一般式(I)で示される(ポリ)エチレン又はプロピレングリコール(c1)か、前記一般式(II)で示されるブロックタイプのポリオキシエチレンポリオキシプロピレングリコール型のグリコール(c2)を用いる。前記一般式(I)で示される(ポリ)エチレン又はプロピレングリコール(c1)の分子量は62以上、数平均分子量は700である。ここで数平均分子量が7

00を超えると十分な塗膜表面硬化性と塗膜強度が得られない。ここで、(c1)は低分子量の場合(即ち一般式(I)におけるaが1~3程度の場合)では、単一化合物であり単分散で分子量は一定となるが、aが4以上の場合、一般に混合物となるため、分子量に分布を持ち、数平均分子量で表すのが的確となる。数平均分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィ法により測定し標準ポリスチレン検量線を用いて得ることができる。

【0011】(c1)としては、好ましくは、モノエチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、数平均分子量200~600のジエチレングリコール、モノプロピレングリコール、ジプロピレングリコール、トリプロピレングリコール、数平均分子量200~600のジプロピレングリコール等が用いられる。

【0012】本発明における、前記一般式(II)で示されるグリコール化合物(c2)は、(ポリ)オキシプロピレンの繰返し単位の両側に(ポリ)オキシエチレンの繰返し単位を有し、その両側に水酸基を有する形状をとる、いわゆるブロックタイプのグリコール化合物である。このグリコール化合物(c2)の数平均分子量は300~1000であることが好ましい。この分子量が300未満だと塗膜の十分な伸びが得られず、1000を超えると十分な塗膜表面硬化性及、塗膜強度が得られない。好ましい数平均分子量は500~1000である。

【0013】本発明におけるヒドロキシル基を有するエチレン性不飽和化合物(d)としては、例えば、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート((メタ)アクリレートとはアクリレートまたはメタクリレートを表す。以下同様。)、2-ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、4-ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート等のアルキル基の炭素数が2~7であるヒドロキシアルキル(メタ)アクリレートが好ましいものとして挙げられ、その他に、ポリエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、ポリプロピレングリコールモノ(メタ)アクリレート、N-メチロールアクリルアミド、N-メチロールメタクリルアミド、ε-カプロラクトン単量体を開環重合させて得られるヒドロキシル基とエチレン性不飽和二重結合を有する化合物などが挙げられる。これらの化合物の中では、得られる塗膜表面の未硬化感がなく硬化性に極めて優れる点から、2-ヒドロキシエチルアクリレートが最も好ましい。

【0014】両末端に不飽和二重結合を有するウレタン化合物(A)を得る反応における各成分の比は、ヒドロキシル基含有不飽和化合物(e)中に存在するヒドロキシル基のモル数を2としたときにイソシアネート化合物(a)のモル数が2~6であり、イソシアネート化合物

(a)のイソシアネート基1当量に対して、中に存在するヒドロキシル基の合計が1~1.1当量であることが好ましい。ここで、イソシアネート化合物の量が2より小さいと得られる樹脂組成物に十分な伸びを与えにくくなり、また6より大きくなると得られる樹脂組成物に良好な表面硬化性及び十分な強度を付与することができにくくなるばかりでなく、樹脂粘度が増加し良好なハンドリングが得られにくくなる。

【0015】ポリオキシテトラメチレングリコール化合物(b)、グリコール化合物(c)及びヒドロキシル基を有するエチレン性不飽和化合物(d)の各成分の比としては、(d)成分2モルに対して、ポリオキシテトラメチレングリコール化合物(b)及びグリコール化合物(c)の合計が1~6.1モルが好ましく、ポリオキシテトラメチレングリコール化合物(b)とグリコール化合物(c)は前者/後者のモル比で9/1~4/6であることが好ましい。

【0016】本発明における両末端に不飽和二重結合を有するウレタン化合物(A)は、前記各成分を混合することにより得ることができる。その際、必要に応じて有機溶媒及びジブチル錫ジラウレート等の反応触媒を利用することができる。有機溶媒としては、例えば、エステル系、ケトン系、芳香族系等の有機溶媒が挙げられ、エステル系の有機溶媒としては、例えば、酢酸ブチル、酢酸ブチル等が挙げられ、ケトン系の有機溶媒としては、例えば、メチルエチルケトン等が挙げられ、芳香族系の有機溶媒としては、例えば、トルエン、キシレン等が挙げられる。これらの有機溶媒を使用する場合、単独で又は2種類以上組み合わせて用いられる。

【0017】本発明における光硬化可能な不飽和二重結合を1分子中に1個以上有する光重合性単量体(B)としては、ビニル基、アクリロイル基、メタクリロイル基等を有する、単官能性又は多官能性の光重合性単量体を単独で又は2種類以上組み合わせて用いることができる。これらのうち、アクリロイル基またはメタクリロイル基を有する(メタ)アクリレート化合物が好ましく、例えば、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、n-プロピル(メタ)アクリレート、n-ブチル(メタ)アクリレート、tert-ブチル(メタ)アクリレート、イソブチル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、イソデシル(メタ)アクリレート、n-ヘキシル(メタ)アクリレート、ステアリル(メタ)アクリレート、ラウリル(メタ)アクリレート、トリデシル(メタ)アクリレート等のアルキル(メタ)アクリレート、エトキシエチル(メタ)アクリレート、メトキシエチル(メタ)アクリレート、ブトキシエチル(メタ)アクリレート、2-メトキシエトキシエチル(メタ)アクリレート、2-エトキシエトキシエチル(メタ)アクリレート等のアルコキシア

ルキル(メタ)アクリレート、グリシジル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート等のヒドロキシアルキル(メタ)アクリレート、メトキシジエチレングリコール(メタ)アクリレート、エトキシジエチレングリコール(メタ)アクリレート、メトキシジプロピレングリコール(メタ)アクリレート等のアルコキシ(ポリ)アルキレングリコール(メタ)アクリレート、オクタフルオロペンチル(メタ)アクリレート等のフッ素化アルキル(メタ)アクリレート、N、N-ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート、N、N-ジエチルアミノエチル(メタ)アクリレート等のジアルキルアミノアルキル(メタ)アクリレート、アリル(メタ)アクリレート、1,3-ブタンジオール(メタ)アクリレート、1,4-ブタンジオール(メタ)アクリレート、1,6-ヘキサジオール(メタ)アクリレート、3-メチルペンタンジオール(メタ)アクリレート等のグリコールモノ(メタ)アクリレート、(メタ)アクリロイルモルフォリンなどの単官能性の(メタ)アクリレート化合物、ポリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ジエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート、トリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、ヒドロキシビバリン酸エステルネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパンジ(メタ)アクリレート、1,3-ビス(ヒドロキシエチル)-5,5-ジメチルヒダントインジ(メタ)アクリレート、 α , ω -ジ(メタ)アクリルビスジエチレングリコールフタレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、ペンタエリトリットペンタ(メタ)アクリレート、ジペンタエリトリットヘキサ(メタ)アクリレート、ジペンタエリトリットモノヒドロキシペンタ(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリロイルフォスフェート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、テトラエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、1,4-ブタンジオールジ(メタ)アクリレート、1,6-ヘキサジオールジ(メタ)アクリレート、ジアクリロキシエチルフォスフェート等の多官能性(メタ)アクリレートが挙げられる。また、 α , ω -テトラアリルビストリメチロールプロパンテトラヒドロフタレート、N-ビニルピロリドン、N-ビニルカプロラクタム等のビニル基等を有するものを用いることもできる。これらのうち(メタ)アクリレート化合物が好ましい。

【0018】これらの(B)成分は、(A)成分との総和を基準として好ましくは1~50重量%配合され、より好ましくは5~25重量%で配合される。この量が1

重量%未満では硬化性が充分でなく、50重量%を超えると得られる塗膜の表面硬化性、伸び、強度等の特性が全般的に低下する傾向にある。(B)成分を配合すると低粘度化によりハンドリング性が向上する点で好ましい。本発明における光重合開始剤(C)としては、例えば、カルボニル系光重合開始剤、スルフィド系光重合開始剤、キノン系光重合開始剤、アゾ系光重合開始剤、スルホクロリド系光重合開始剤、チオキサントン系光重合開始剤、過酸化物系光重合開始剤、 α -ジメチルアミノ安息香酸イソアミル等が挙げられる。

【0019】カルボニル系光重合開始剤としては、例えば、ベンゾフェノン、ジアセチル、ベンジル、ベンゾイン、 ω -プロモアセトフェノン、クロロアセトン、アセトフェノン、2,2-ジエトキシアセトフェノン、2,2-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノン、p-ジメチルアミノアセトフェノン、p-ジメチルアミノプロピオフェノン、2-クロロベンゾフェノン、4,4'-ジクロロベンゾフェノン、4,4'-ビスジエチルアミノベンゾフェノン、ミヒラーケトン、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインイソブチルエーテル、ベンゾイン-n-ブチルエーテル、ベンジルジメチルケタール、1-ヒドロキシクロヘキシルフェニルケトン、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン、1-(4-イソプロピルフェニル)-2-ヒドロキシ-2-メチルプロパン-1-オン、メチルベンゾイルホルメート、2,2-ジエトキシアセトフェノン、4-N,N'-ジメチルアセトフェノン等が挙げられる。

【0020】スルフィド系光重合開始剤としては、例えば、ジフェニルジスルフィド、ジベンジルジスルフィド、テトラエチルチウラムジスルフィド、テトラメチルアンモニウムモノスルフィド等が挙げられる。キノン系光重合開始剤としては、例えば、ベンゾキノン、アントラキノン等が挙げられる。アゾ系光重合開始剤としては、例えば、アゾビスイソプロピロニトリル、2,2-アゾビスプロパン、ヒドラジン等が挙げられる。チオキサントン系光重合開始剤としては、例えば、チオキサントン、2-クロロチオキサントン、2-メチルチオキサントン等が挙げられる。過酸化物系光重合開始剤としては、例えば、過酸化ベンゾイル、ジ-tert-ブチルペルオキシド等が挙げられる。これらの光重合開始剤は、単独で又は2種類以上を組み合わせて使用される。

【0021】(C)成分の配合割合は、光硬化性及び得られる硬化物の特性(硬化性、柔軟性(伸び)等)のバランスの点から、(A)成分と(B)成分の合計量に対して1~10重量%とすることが好ましく、3~5重量%とすることがより好ましい。この配合割合が1重量%未満であると、光硬化が不充分となる傾向にあり、10重量%を超えると、得られる硬化物の特性(硬化性、柔軟性(伸び)等)が全般的に低下する傾向にある。

【0022】本発明の光硬化性樹脂組成物は塗料に利用することができる。その場合、必要に応じて、本発明の光硬化性樹脂組成物に、天然又は合成高分子物質、充填剤、体質顔料、顔料、重合禁止剤、レベリング剤、改質剤、可塑剤等を添加することができる。

【0023】天然高分子物質としては、例えば、油脂等が挙げられ、油脂類としては、例えば、アマニ油、桐油、大豆油、ひまし油、エポキシ化油等が挙げられ、合成高分子物質としては、例えば、不飽和ポリエステル樹脂、ビニルエステル樹脂、ビニルウレタン樹脂、ビニルエステルウレタン樹脂、ポリイソシアネート、ポリエポキシド、エポキシ末端ポリオキサゾリドン、アクリル樹脂類、アルキド樹脂類、尿素樹脂類、メラミン樹脂類、ポリジエン系エラストマー、飽和ポリエステル類、飽和ポリエーテル類、セルロース誘導体等が挙げられる。セルロース誘導体としては、例えば、ニトロセルロース、セルロースアセテートブチレート類等が挙げられる。

【0024】充填剤及び体質顔料としては、例えば、炭酸カルシウム、タルク、マイカ、クレー、シリカパウダー、コロイダルシリカ、硫酸バリウム、水酸化アルミニウム、ステアリン酸亜鉛等が挙げられる。顔料としては、例えば、亜鉛華、ベンガラ、アゾ顔料等が挙げられる。

【0025】重合禁止剤としては、例えば、ハイドロキノン、ハイドロキノンモノメチルエーテル、ベンゾキノン、p-tert-ブチルカルビトール、2,6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノール等が挙げられる。レベリング剤としては、例えば、ポリエーテル変性ジメチルポリシロキサン共重合物、ポリエステル変性ジメチルポリシロキサン共重合物、ポリエーテル変性メチルアルキルポリシロキサン共重合物、アラルキル変性メチルアルキルポリシロキサン共重合物等が挙げられる。

【0026】可塑剤としては、例えば、2価アルコールエステル系可塑剤、その他のエステル系可塑剤、エポキシ系可塑剤、ポリエステル系可塑剤等が挙げられ、2価アルコールエステル系可塑剤としては、例えば、ジエチレングリコールジベンゾエート、トリエチレングリコールジ-2-エチルブチレート等が挙げられ、その他のエステル系可塑剤としては、例えば、リン酸トリブチル、リン酸トリフェニル、リン酸トリ-2-エチルヘキシル、アジピン酸ジブチル、アジピン酸ジ-n-ヘキシル、アゼライン酸ジ-2-エチルヘキシル、セバシン酸ジブチル、セバシン酸ジオクチル、フタル酸ジエチル、フタル酸ジブチル、フタル酸ジ-n-オクチル、オレイン酸ブチル等が挙げられる。

【0027】本発明の光硬化性樹脂組成物は、粘度が低く無溶剤型塗料として使用可能であるが、場合により、有機溶媒を用いることもできる。有機溶媒としては、例えば、前記(A)成分を得るために使用される有機溶媒として例示されたものが挙げられる。前記天然又は合成

高分子物質、充填剤、体質顔料、顔料、重合禁止剤、レベリング剤、改質剤、可塑剤及び有機溶媒の配合割合は、得られる塗料の用途によって適宜選択され、特に制限されるものではないが、これらを配合する場合の各成分の総量は、塗料の重量に対し、0.01重量%~50重量%とすることが好ましい。

【0028】塗料化する方法としては、例えば、ペイントシューカー法、ロールミル法、サンドミル法、ディスパーザー法、ニーダー法、高速インペラーミル法等の公知の方法を使用することができる。本発明の塗料は、通常の塗装方法に従って塗装に供することができる。塗装に際しては、例えば、エアスプレー法、エアレススプレー機、静電塗装機、浸漬、ロール塗装機、ハケ等を用いることができる。

【0029】本発明の塗料は、優れた硬化しを有し、鉄、アルミニウム等の金属素材、珪酸カルシウム板、パルプセメント板、軽量コンクリート板、石綿セメント板、モルタル等の無機建材、木材、紙、プラスチック基材等の塗装に使用でき、塗装後、高圧水銀灯、メタルハライドランプ等を光源として塗膜に紫外線を照射することにより塗膜を硬化させることができる。

【0030】

【実施例】次に、本発明を実施例及び比較例により詳細に説明するが、本発明はこれらによって制限されるものではない。なお、以下において、「部」及び「%」は、特に断りのない限り、すべて重量基準である。

【0031】製造例1(ウレタンアクリレート化合物-1)

攪拌機、温度計、冷却管及び空気ガス導入管を装備した反応容器に空気ガスを導入させた後、2-ヒドロキシエチルアクリレート(2-HEA)232部、ポリオキシテトラメチレングリコール(保土谷化学工業(株)製、PTG850SN、数平均分子量868)434部、ポリエチレングリコール(三洋化成工業(株)製、PEG400、数平均分子量約400)220部、ハイドロキノンモノメチルエーテル0.7部及びジブチル錫ジラウレート(東京ファインケミカル(株)製、L101)0.7部を仕込み70℃に昇温後70~75℃に保温し、イソフロンジイソシアネート(ヒュルスジャパン社製、VE STANAT IPDI)444部を3時間で均一滴下し反応を行った。滴下完了後約5時間反応させたところIR測定の結果イソシアネートが消失したことを確認し反応を終了し、固形分が約100%のウレタンアクリレート化合物を得た。

【0032】製造例2(ウレタンアクリレート化合物-2)

攪拌機、温度計、冷却管及び空気ガス導入管を装備した反応容器に空気ガスを導入させた後、2-ヒドロキシエチルアクリレート(2-HEA)232部、ポリオキシテトラメチレングリコール(保土谷化学工業(株)製、P

11

TG850SN、数平均分子量868)434部、ポリエチレングリコール(三洋化成工業(株)製、PEG400、数平均分子量約400)220部、ハイドロキノンモノメチルエーテル0.7部及びジブチル錫ジラウレート(東京ファインケミカル(株)製、L101)0.7部を仕込み70℃に昇温後70～75℃に保温し、イソフォロンジイソシアネート(ヒュルスジャパン社製、VESTANAT IPDI)295部、トリレンジイソシアネート(日本ポリウレタン(株)製、コロネートT-80)117部の混合液体を3時間で均一滴下し反応を行った。滴下完了後約5時間反応させたところIR測定の結果イソシアネートが消失したことを確認し反応を終了し、固形分が約100%のウレタンアクリレート化合物を得た。

【0033】製造例3(ウレタンアクリレート化合物-3)

攪拌機、温度計、冷却管及び空気ガス導入管を装備した反応容器に空気ガスを導入させた後、2-ヒドロキシエチルアクリレート(2-HEA)232部、ポリオキシテトラメチレングリコール(保土谷化学工業(株)製、PTG850SN、数平均分子量868)434部、ポリオキシエチレンポリプロピレンアルキルエーテル型のグリコール化合物(東邦化学工業(株)製、ベポールB-044、数平均分子量約610、一般式(II)におけるcは約7、b+dは約2)335部、ハイドロキノンモノメチルエーテル0.7部及びジブチル錫ジラウレート(東京ファインケミカル(株)製、L101)0.7部を仕込み70℃に昇温後70～75℃に保温し、イソフォロンジイソシアネート(ヒュルスジャパン社製、VESTANAT IPDI)295部、トリレンジイソシアネート(日本ポリウレタン社製、コロネートT-80)117部の混合液体を3時間で均一滴下し反応を行った。滴下完了後約5時間反応させたところIR測定の結果イソシアネートが消失したことを確認し反応を終了し、固形分が約100%のウレタンアクリレート化合物を得た。

12

*【0034】製造例4(ウレタンアクリレート化合物-4)

攪拌機、温度計、冷却管及び空気ガス導入管を装備した反応容器に空気ガスを導入させた後、2-ヒドロキシエチルアクリレート(2-HEA)232部、ポリオキシテトラメチレングリコール(BASF アクチエンゲゼルシャフト製、PolyTHF250、数平均分子量約250)263部、ハイドロキノンモノメチルエーテル0.5部及びジブチル錫ジラウレート(東京ファインケミカル(株)製、L101)0.5部を仕込み70℃に昇温後70～75℃に保温し、イソフォロンジイソシアネート(ヒュルスジャパン社製、VESTANAT IPDI)444部を3時間で均一滴下し反応を行った。滴下完了後約5時間反応させたところIR測定の結果イソシアネートが消失したことを確認し反応を終了し、固形分が約100%のウレタンアクリレート化合物を得た。

【0035】製造例5(ウレタンアクリレート化合物-5)

攪拌機、温度計、冷却管及び空気ガス導入管を装備した反応容器に空気ガスを導入させた後、2-ヒドロキシエチルアクリレート(2-HEA)232部、ポリオキシテトラメチレングリコール(保土谷化学工業(株)製、PTG2000SN、数平均分子量約2030)2132部、ハイドロキノンモノメチルエーテル1.4部及びジブチル錫ジラウレート(東京ファインケミカル(株)製、L101)1.4部を仕込み70℃に昇温後70～75℃に保温し、イソフォロンジイソシアネート(ヒュルスジャパン社製、VESTANAT IPDI)444部を3時間で均一滴下し反応を行った。滴下完了後約5時間反応させたところIR測定の結果イソシアネートが消失したことを確認し反応を終了し、固形分が約100%のウレタンアクリレート化合物を得た。

【0036】製造例1～5における配合モル数を表1に示す。

【表1】

* 表 1 配 合 単位モル

	製造例1	製造例2	製造例3	製造例4	製造例5
IPDI	2.00	1.33	1.33	2.00	2.00
TDI	-	0.67	0.67	-	-
PolyTHF250	-	-	-	1.05	-
PTG850SN	0.50	0.50	0.50	-	-
PTG2000SN	-	-	-	-	1.05
PEG400	0.55	0.55	-	-	-
B-044	-	-	0.55	-	-
2-HEA	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00

【0037】実施例1～3

※化合物に、光硬化可能な不飽和二重結合を1分子中に1個製造例1、2及び3で得られたウレタンアクリレート化※50 以上有する光重合性単量体として、ポリエチレングリコ

ールジアクリレート（第一工業製薬（株）製、PE300）を20重量%配合したものに、光重合開始剤としてベンジルジメチルケタール（第一工業製薬（株）製、BDK）をウレタンアクリレート化合物及び光重合性単量体との合計量に対して3重量%配合して均一に混合することにより、光硬化性樹脂組成物を調製した。

【0038】実施例4

製造例2で得られたウレタンアクリレート化合物に、光硬化可能な不飽和二重結合を1分子中に1個以上有する光重合性単量体として、ポリエチレングリコールジアクリレート（第一工業製薬（株）製、PE300）を10重量%配合したものに、光重合開始剤としてベンジルジメチルケタール（第一工業製薬（株）製、BDK）をウレタンアクリレート化合物及び光重合性単量体との合計量に対して3重量%配合して均一に混合することにより、光硬化性樹脂組成物を調製した。

【0039】比較例1～2

製造例4及び5で得られたウレタンアクリレート化合物に、光硬化可能な不飽和二重結合を1分子中に1個以上有する光重合性単量体として、ポリエチレングリコールジアクリレート（第一工業製薬（株）製、PE300）を20重量%配合したものに、光重合開始剤としてベンジルジメチルケタール（第一工業製薬（株）製、BDK）をウレタンアクリレート化合物及び光重合性単量体との合計量に対して3重量%配合して均一に混合することによ*

$$\begin{aligned} \text{伸び率 (\%)} &= \left[\frac{\text{破断時の伸び (mm)}}{\text{破断時の強度 (kgf/cm}^2\text{)}} \right] \times 100 \\ \text{抗張力 (kgf/cm}^2\text{)} &= \left[\frac{\text{破断時の強度 (kgf)}}{\text{破断時の断面積 (cm}^2\text{)}} \right] \times 100 \end{aligned}$$

A: 硬化フィルム試験片の幅 (cm)
B: 硬化フィルム試験片の厚さ (cm)

【0043】硬化塗膜の経時黄変度評価：処理鋼板（日本テストパネル（株）製、150mm×70mm×2mm）上に白色焼付塗装を行ったものに、上記実施例及び比較例から得られた光硬化性樹脂組成物を硬化塗膜厚が10μmになるようにバーコーターを用いて塗布した後、上記紫外線照射装置で80W/cm高圧水銀灯1灯、照射距離15cm、コンベア速度5m/分（1回の照射量約500mJ/cm²）で照射完全硬化させたものを用いた。評価は紫外線※

$$\Delta E = \left[(\Delta L)^2 + (\Delta a)^2 + (\Delta b)^2 \right]^{1/2}$$

ΔL、Δa、Δb：ハンターの色差式における二つの表面色の明度指数L及びクロマティックネス指数a、bの差。

ここで、 $L = 10 Y^{1/2}$
 $a = 17.5 \frac{(1.02X - Y)}{Y^{1/2}}$
 $b = 7.0 \frac{(Y - 0.847Z)}{Y^{1/2}}$
 L：ハンターの色差式における明度指数
 a、b：ハンターの色差式におけるクロマティックネス指数
 X、Y、Z：XYZ系における三刺激値

【0045】結果を表2に示す。

【0046】

*り、光硬化性樹脂組成物を調製した。

【0040】評価

表面硬化性評価：上記実施例及び比較例から得られた光硬化性樹脂組成物をガラス板の上に硬化塗膜厚が10μmになるようにバーコーターを用いて塗布した後、紫外線照射装置（6kW、80W/cm高圧水銀灯2灯、UV照射装置：日本電池（株）製）で、80W/cm高圧水銀灯1灯、照射距離15cm、コンベア速度20m/分（1回の照射量約150mJ/cm²）で照射硬化させるごとに、塗膜表面を指触し、塗膜表面の硬化度合いを評価した。

○：完全硬化、△：やや未硬化、×：未硬化

【0041】硬化塗膜フィルムの伸び率、抗張力測定：

上記実施例及び比較例から得られた光硬化性樹脂組成物をガラス板の上に硬化塗膜厚が50μmになるようにアプリケーションターを用いて塗布した後、上記紫外線照射装置で80W/cm高圧水銀灯1灯、照射距離15cm、コンベア速度5m/分（1回の照射量約500mJ/cm²）で照射完全硬化させたものを用いた。評価は20℃の環境温度で硬化フィルムを長さ50mm、幅15mmの短冊形に切り出し、テストスパン25mmに調整し、引っ張り速度10mm/分の速度で硬化フィルムが破断するまで引っ張りを行い、破断時の伸び（mm）及び強度（kgf）から計算伸び率（%）及び抗張力を後記の計算式から求めた。

【0042】

【数1】

$$\begin{aligned} \text{伸び率 (\%)} &= \left[\frac{\text{破断時の伸び (mm)}}{\text{破断時の強度 (kgf/cm}^2\text{)}} \right] \times 100 \\ \text{抗張力 (kgf/cm}^2\text{)} &= \left[\frac{\text{破断時の強度 (kgf)}}{\text{破断時の断面積 (cm}^2\text{)}} \right] \times 100 \end{aligned}$$

A: 硬化フィルム試験片の幅 (cm)
B: 硬化フィルム試験片の厚さ (cm)

※照射硬化後の塗膜と、サンシャインウェザオメーター（スガ試験機（株）製、WEL-SUN-HC）で48時間経過後の塗膜を色差計（日本電色工業（株）製、SZ-Σ80）で測定したXYZ系三刺激値より、ハンターの色差式で色差（ΔE）を求め、これにより経時黄変度を評価した。なお、ΔEが3以下を良好とした。

【0044】

【数2】

$$\Delta E = \left[(\Delta L)^2 + (\Delta a)^2 + (\Delta b)^2 \right]^{1/2}$$

ΔL、Δa、Δb：ハンターの色差式における二つの表面色の明度指数L及びクロマティックネス指数a、bの差。

ここで、 $L = 10 Y^{1/2}$
 $a = 17.5 \frac{(1.02X - Y)}{Y^{1/2}}$
 $b = 7.0 \frac{(Y - 0.847Z)}{Y^{1/2}}$
 L：ハンターの色差式における明度指数
 a、b：ハンターの色差式におけるクロマティックネス指数
 X、Y、Z：XYZ系における三刺激値

★【表2】

★

表 2 評価結果

測定項目		実施例				比較例	
		1	2	3	4	1	2
表面硬化性	1回照射	△	△	△	△	△	×
	2回照射	○	○	○	○	○	×～△
	3回照射	○	○	○	○	○	△
伸び率 (%)		60	50	50	60	10以下	110
抗張力 (kgf/cm ²)		60	60	50	110	360	40
経時黄変度		0.4	3.0	2.6	1.9	2.2	1.2
色差 (ΔE)		良好	良好	良好	良好	良好	良好

【0047】実施例1～4で得られた光硬化性樹脂組成物は、80W/cm高圧水銀灯1灯、照射距離15cm、コンベア速度20m/分（1回の照射量約150mJ/cm²）の条件において2回照射（紫外線照射量約300mJ/cm²）で完全硬化し、伸び率も50%以上と柔軟性を持っている。また、経時黄変度もすべて3以下であり良好な塗膜特性を示している。比較例1で得られた光硬化性樹脂組成物は、表面硬化性や硬化塗膜の経時黄変度は実施例1～4とほぼ同等であるが、伸び率が10%以下の、可とう性に大きく劣る塗膜になっていた。また、比較例2で得られた光硬化性樹脂組成物は、硬化塗膜の可とう性に優れ、抗張力や経時黄変度も実施例とほぼ同等である *

*が、表面硬化性が大きく劣る塗膜になっていた。

【0048】

【発明の効果】請求項1～4記載の光硬化性樹脂組成物は、良好な伸び率と破断強度、すなわち可とう性を保ちながら塗膜の表面硬化性を向上させ、硬化後の塗膜の経時黄変が少なく、また、低粘度で無溶剤型として適用できるものであり、また、廉価な材料で提供できる。また、請求項5記載の塗料は、良好な伸び率と破断強度、すなわち可とう性を保ちながら塗膜の表面硬化性を向上させ、硬化後の塗膜の経時黄変が少なく、また、低粘度で無溶剤型として適用できるものであり、また、廉価な材料で提供できる。

NOTICES

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to the coating using a photo-setting resin constituent and this useful as a coating which can be hardened by the exposure of ultraviolet rays or an electron ray. especially -- hypoviscosity -- as a non-solvent mold -- usable -- the passage of time of the paint film after hardening -- there is little yellowing and it is related with a photo-setting resin constituent and a coating excellent in the hardenability on the front face of a paint film, the elongation of a hardening film, and tensile strength.

[0002]

[Description of the Prior Art] In recent years, the resin constituent which can be hardened by the exposure of ultraviolet rays or an electron ray is developed, and it is used for the coating for coatings, adhesives, a binder, etc. Many urethane acrylate is known by JP,50-66596,A, JP,50-94090,A, JP,48-25095,A, JP,64-24817,A, etc. also in such a resin constituent. For the purpose of improvement in productivity, the use in a coating application increases and the demand characteristics are also becoming various these days. inside -- a hardening paint film -- flexibility -- having -- and hardenability -- excelling -- the passage of time after hardening -- yellowing -- the demand of a photo-setting resin constituent with whenever [little] and a coating is high. However, when the elongation of a hardening paint film was raised by the elongation of a hardening paint film falling if handling nature is considered and priority is given to hypoviscosity, and enlarging molecular weight, there was a problem to which the hard facing nature of a paint film falls upwards, and resin viscosity also becomes high.

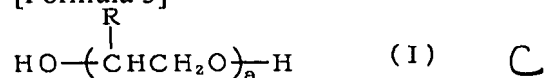
[0003]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] invention according to claim 1 to 4 improves the hard facing nature of a paint film, maintaining a good elongation percentage and breaking strength, i.e., flexibility, -- making -- the passage of time of the paint film after hardening -- it is related with the photo-setting resin constituent which there can be little yellowing, and can apply as a non-solvent mold by hypoviscosity, and can be offered with a cheap ingredient. moreover, invention according to claim 5 improves the hard facing nature of a paint film, maintaining a good elongation percentage and breaking strength, i.e., flexibility, -- making -- the passage of time of the paint film after hardening -- it is related with the coating which there can be little yellowing, and can apply as a non-solvent mold by hypoviscosity, and can be offered with a cheap ingredient.

[0004]

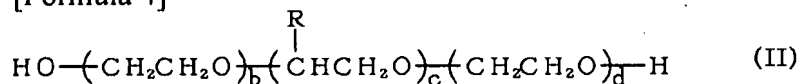
[Means for Solving the Problem] That is, this invention is the isocyanate compound (a) which has two isocyanate radicals in 1 molecule, the polyoxy tetramethylene glycol compound (b) of number average molecular weight 300-1300, and a general formula (I).

[Formula 3]



They are whether it is expressed with (however, a being one or more integers, and R being a hydrogen atom or a methyl group, and being 700 or less 62 or more molecular weight number average molecular weight), and a general formula (II).

[Formula 4]



Non-yellowing

It is related with the urethane compound (A) which has a partial-saturation double bond in the both ends which the ethylene nature unsaturated compound (d) which has the glycol compound (c) and hydroxyl which are expressed with (however, b, c, and d are one or more integers, and number average molecular weight is 300-1000) is made to react, and are obtained and the photo-setting resin constituent which comes to contain a photopolymerization initiator (C) in the photopolymerization nature monomer (B) list which has the partial-saturation double bond in which photo-curing is possible in [one or more] 1 molecule

[0005] Moreover, the ratio of each component in the reaction which obtains the urethane compound (A) which has a partial saturation double bond in the aforementioned both ends this invention Numbers are 2-6 and 1 Eq of isocyanate radicals of an isocyanate compound (a) is received. the mol of the hydroxyl which exists in a hydroxyl content unsaturated compound (e) -- the time of setting a number to 2 -- the mol of an isocyanate compound (a) -- The sum total of the hydroxyl which exists in the ethylene nature unsaturated compound (d) which has a polyoxy tetramethylene glycol compound (b), a glycol compound (c), and hydroxyl is related with the photo-setting resin constituent which is 1-1.1Eq.

Moreover, this invention relates to the photo-setting resin constituent which is that in which the aforementioned isocyanate compounds (a) are one sort or two sorts or more of compounds (a1) chosen from isophorone diisocyanate, hexamethylene di-isocyanate, xylylene diisocyanate, trimethyl hexamethylene di-isocyanate, and tetramethyl xylylene diisocyanate, or the mole ratio contains the above (a1) and tolylene diisocyanate (a2) by (a2) / (a1) <=2.5.

[0006] Moreover, this invention relates to the photo-setting resin constituent whose number average molecular weight of the urethane compound (A) which has a partial saturation double bond in the aforementioned both ends is 1000-4000. Moreover, the weight ratios of the urethane compound (A) with which this invention has a partial saturation double bond in the aforementioned both ends, and a photopolymerization nature monomer (B) are 25 / 75 - 5/95 in (A)/(C), and a photopolymerization initiator (C) is related with the photo-setting resin constituent which is 1 - 10 % of the weight to the total quantity of the (A) component and the (B) component. Moreover, this invention relates to the coating which comes to contain the aforementioned photo-setting resin constituent.

claim 3

[0007]

[Embodiment of the Invention] As a diisocyanate compound (a) which has two or more isocyanate radicals, xylylene diisocyanate, diphenylmethane diisocyanate, hexamethylene di-isocyanate, trimethyl hexamethylene di-isocyanate, tetramethyl xylylene diisocyanate, isophorone diisocyanate, the tolylene diisocyanate by which hydrogenation was carried out, the xylylene diisocyanate by which hydrogenation was carried out, the diphenylmethane diisocyanate by which hydrogenation was carried out are mentioned into 1 molecule used by this invention.

[0008] Considering the handling nature of an urethane compound (A) which has a partial saturation double bond in the both ends obtained in these, isophorone diisocyanate, Xylylene diisocyanate, hexamethylene di-isocyanate, trimethyl hexamethylene di-isocyanate, [whether they are one sort or two sorts or more of compounds (a1) chosen from tetramethyl xylylene diisocyanate, and] or the thing thing in which a combination mole ratio contains the above (a1) and tolylene diisocyanate (a2) by (a2) / (a1) <=2.5 -- viscosity and thixotropy -- low -- the paint film after hardening -- difficulty -- since it is made to yellowing, it is the optimal. In addition, if the aforementioned mole ratio exceeds 2.5, handling not only falls, but the paint film after hardening will pass and it will be easy for thixotropy to appear in resin, and to yellow by the time.

[0009] In this invention, as a glycol component, although a polyoxy tetramethylene glycol compound

(b) is used, this number average molecular weight is 300-1300. If number average molecular weight is less than 300, elongation with a sufficient paint film will not be acquired, if 1300 is exceeded, sufficient reinforcement will not be obtained, but the hardenability on the front face of a paint film is inadequate, and a feeling of un-hardening remains. Desirable number average molecular weight is 350-950. In addition, number average molecular weight can be measured by the gel-permeation-chromatography method, and can be obtained using a standard polystyrene calibration curve.

[0010] In this invention, the ethylene or propylene glycol (c1) shown by said general formula (I) (Pori), and the glycol (c2) of the polyoxyethylene polyoxypropylene glycol mold of the block type shown by said general formula (II) is used as a glycol compound (c) with the aforementioned (b) component as a glycol component. The molecular weight of the ethylene shown by said general formula (I) (Pori) or propylene glycol (c1) is 62 or more, and number average molecular weight is 700. If number average molecular weight exceeds 700 here, sufficient paint film hard facing nature and paint film reinforcement will not be obtained. Here, (c1) is a single compound and, in the case of low molecular weight, becomes fixed [molecular weight] by mono dispersion (namely, when a in a general formula (I) is one to about three), but since it generally becomes mixture when a is four or more, it has distribution in molecular weight and expressing with number average molecular weight becomes exact. Number average molecular weight can be measured by the gel-permeation-chromatography method, and can be obtained using a standard polystyrene calibration curve.

[0011] As (c1), mono-ethylene glycol, a diethylene glycol, triethylene glycol, the diethylene glycol of number average molecular weight 200-600, mono-propylene glycol, dipropylene glycol, tripropylene glycol, the dipropylene glycol of number average molecular weight 200-600, etc. are used preferably.

[0012] The glycol compound (c2) in this invention shown by said general formula (II) is the so-called block type which takes the configuration which has the repeat unit of oxyethylene (Pori) on both sides of the repeat unit of oxypropylene (Pori), and has a hydroxyl group on the both sides of glycol compound. As for the number average molecular weight of this glycol compound (c2), it is desirable that it is 300-1000. If this molecular weight is less than 300, elongation with a sufficient paint film will not be acquired, and if 1000 is exceeded, sufficient paint film surface ***** and paint film reinforcement will not be obtained. Desirable number average molecular weight is 500-1000.

[0013] As an ethylene nature unsaturated compound (d) which has the hydroxyl in this invention, it is 2-hydroxyethyl (meta) acrylate (meta) (acrylate expresses acrylate or methacrylate.), for example. the following -- the same . 2-hydroxy butyl (meta) acrylate and 2-hydroxypropyl (meta) acrylate -- The hydroxyalkyl (meta) acrylate whose carbon numbers of alkyl groups, such as 4-hydroxy butyl (meta) acrylate, are 2-7 is mentioned as a desirable thing. In addition, polyethylene-glycol monochrome (meta) acrylate, polypropylene-glycol monochrome (meta) acrylate, The hydroxyl which is made to carry out ring opening polymerization of N-methylol acrylamide, N-methylolmethacrylamide, and the epsilon-caprolactone monomer, and is obtained, the compound which has an ethylene nature partial saturation double bond are mentioned. In these compounds, the point of there being no feeling of un-hardening on the front face of a paint film obtained, and excelling in hardenability extremely to 2-hydroxyethyl acrylate is the most desirable.

[0014] the mol of the hydroxyl with which the ratio of each component in the reaction which obtains the urethane compound (A) which has a partial saturation double bond in both ends exists in a hydroxyl content unsaturated compound (e) -- the time of setting a number to 2 -- the mol of an isocyanate compound (a) -- numbers are 2-6 and it is desirable that the sum total of the hydroxyl which exists in inside to 1Eq of isocyanate radicals of an isocyanate compound (a) is 1-1.1Eq. It not only becomes impossible that it is hard to give good hard facing nature and sufficient reinforcement to the resin constituent which will be obtained if it is hard coming to give sufficient elongation for the resin constituent which will be obtained here if the amount of an isocyanate compound is smaller than 2 and becomes large from 6, but resin viscosity increases and good handling becomes is hard to be obtained.

[0015] As a ratio of each component of an ethylene nature unsaturated compound (d) which has a polyoxy tetramethylene glycol compound (b), a glycol compound (c), and hydroxyl, the sum total of a polyoxy tetramethylene glycol compound (b) and a glycol compound (c) has desirable 1-6.1 mols to two

mols of (d) components, and, as for a polyoxy tetramethylene glycol compound (b) and a glycol compound (c), it is desirable that it is 9 / 1 - 4/6 in the mole ratio of the former/latter.

[0016] The urethane compound (A) which has a partial saturation double bond in the both ends in this invention can mix said each component, and can obtain it by making it react at 60-80 degrees C preferably for 5 to 12 hours. Reaction catalysts, such as an organic solvent and a dibutyl tin JIRAU rate, can be used if needed in that case. As an organic solvent, as an organic solvent of an ester system, organic solvents, such as an ester system, a ketone system, and an aromatic series system, are mentioned, butyl acetate, butyl acetate, etc. are mentioned, a methyl ethyl ketone etc. is mentioned and toluene, a xylene, etc. are mentioned as an organic solvent of an aromatic series system as an organic solvent of a ketone system, for example. When using these organic solvents, it is independent, or two or more kinds are combined and it is used.

[0017] As a photopolymerization nature monomer (B) which has the partial saturation double bond in this invention in which photo-curing is possible in [one or more] 1 molecule, it is independent, or the monofunctional nature which has a vinyl group, an acryloyl radical, a methacryloyl radical, etc., or two or more kinds of polyfunctional photopolymerization nature monomers can be combined, and can be used. The acrylate compound which has an acryloyl radical or a methacryloyl radical (meta) is [among these] desirable. For example, methyl (meta) acrylate, ethyl (meta) acrylate, n-propyl (meta) acrylate, n-butyl (meta) acrylate, tert-butyl (meta) acrylate, isobutyl (meta) acrylate, 2-ethylhexyl (meta) acrylate, isodecyl (meta) acrylate, n-hexyl (meta) acrylate, stearyl (meta) acrylate, Alkyl (meta) acrylate, such as lauryl (meta) acrylate and tridecyl (meta) acrylate, Ethoxyethyl (meta) acrylate, methoxy ethyl (meta) acrylate, Butoxy ethyl (meta) acrylate, 2-methoxy ethoxyethyl (meta) acrylate, Alkoxy alkyl (meta) acrylate, such as 2-ethoxy ethoxyethyl (meta) acrylate, Glycidyl (meta) acrylate, 2-hydroxyethyl (meta) acrylate, Hydroxyalkyl (meta) acrylate, such as 2-hydroxypropyl (meta) acrylate, Methoxy diethylene-glycol (meta) acrylate, ethoxy diethylene-glycol (meta) acrylate, Alkoxy (Pori) alkylene glycol (meta) acrylate, such as methoxy dipropylene glycol (meta) acrylate, Fluorination alkyl (meta) acrylate, such as octafluoropentyl (meta) acrylate, Dialkylamino alkyl (meta) acrylate, such as N and N-dimethylaminoethyl (meta) acrylate, N, and N-diethylaminoethyl (meta) acrylate, Allyl compound (meta) acrylate, 1,3-butanediol (meta) acrylate, 1,4-butanediol (meta) acrylate, 1,6-hexanediol (meta) acrylate, Glycol monochrome (meta) acrylate, such as 3-methyl pentanediol (meta) acrylate, The acrylate (meta) compound of monofunctional nature, such as acryloyl morpholine, (Meta) Pori ethylene glycol di(metha)acrylate, diethylene GURIKORUJI (meta) acrylate, Neopentyl glycol di(metha)acrylate, triethylene glycol di(metha)acrylate, Tori propyleneglycol di(meth) acrylate, hydroxy pivalate ester neopentyl glycol di(metha)acrylate, TORIMECHI roll pro pansy (meta) acrylate, 1, the 3-screw (hydroxyethyl) -5, 5-dimethyl HIDANTOINJI (meta) acrylate, alpha, omega-JI (meta) acrylic screw diethylene-glycol phthalate, TORIMECHI roll pro pantry (meta) acrylate, pentaerythritol PENTA (meta) acrylate, Dipentaerythritol hexa (meta) acrylate, dipentaerythritol mono-hydroxy PENTA (meta) acrylate, 2-hydroxyethyl (meta) acryloyl phosphate, TORIMECHI roll pro pantry (meta) acrylate, Ethylene glycol di(metha)acrylate, tetraethylene glycol di(metha)acrylate, Polyfunctional (meta) acrylate, such as Pori ethylene glycol di(metha)acrylate, 1, 4-butanediol di(metha)acrylate, 1,6-hexanediol di(metha)acrylate, and JIAKURIROKISHI ethyl phosphate, is mentioned. Moreover, what has vinyl groups, such as alpha, omega-TETORAARIRUBISU trimethylol propane tetrahydro phthalate, N-vinyl pyrrolidone, and N-vinyl caprolactam, etc. can also be used. An acrylate compound is [among these (meta)] desirable.

[0018] These (B) components are preferably blended one to 50% of the weight on the basis of total with the (A) component, and are more preferably blended at 5 - 25 % of the weight. Properties, such as the hard facing nature of the paint film which will be obtained if this amount does not have enough hardenability at less than 1 % of the weight and exceeds 50 % of the weight, elongation, and reinforcement, are in the inclination to fall generally. (B) When a component is blended, it is desirable at the point whose handling nature improves by hypoviscosity-ization. As a photopolymerization initiator (C) in this invention, a carbonyl system photopolymerization initiator, a sulfide system photopolymerization initiator, a quinone system photopolymerization initiator, an azo

photopolymerization initiator, a sulfo chloride system polymerization initiator, a thioxan ton system photopolymerization initiator, a peroxide system photopolymerization initiator, o-dimethylamino isoamyl benzoate, etc. are mentioned, for example.

[0019] As a carbonyl system photopolymerization initiator, for example A benzophenone, diacetyl, Benzyl, a benzoin, omega-BUROMO acetophenone, monochloroacetone, An acetophenone, 2, and 2-diethoxy acetophenone, 2, and 2-dimethoxy-2-phenyl acetophenone, p-dimethylamino acetophenone, p-dimethylamino propiophenone, A 2-chlorobenzo phenon, 4, and 4'-dichloro benzophenone, 4, and 4'-screw diethylamino benzophenone, A Michler's ketone, benzoin methyl ether, benzoin isobutyl ether, Benzoin-n-butyl ether, benzyl dimethyl ketal, 1-hydroxy cyclohexyl phenyl ketone, 2-hydroxy - 2-methyl-1-phenyl propane-1-ON, 1-(4-isopropyl phenyl)-2-hydroxy-isobutane-1-ON, A methylbenzoyl formate, 2, and 2-diethoxy acetophenone, 4-N, and N'-dimethyl acetophenone etc. is mentioned.

[0020] As a sulfide system photopolymerization initiator, diphenyl disulfide, dibenzyl disulfide, a tetraethylthiuram disulfide, tetramethylammonium monosulfide, etc. are mentioned, for example. As a quinone system photopolymerization initiator, a benzoquinone, anthraquinone, etc. are mentioned, for example. As an azo photopolymerization initiator, azobisisobutyronitril, 2, and 2-azobis propane, a hydrazine, etc. are mentioned, for example. As a thioxan ton system photopolymerization initiator, a thioxan ton, 2-chloro thioxan ton, 2-methylthio xanthone, etc. are mentioned, for example. As a peroxide system photopolymerization initiator, a benzoyl peroxide, G tert-butyl peroxide, etc. are mentioned, for example. These photopolymerization initiators are independent or are used combining two or more kinds.

[0021] (C) As for the blending ratio of coal of a component, it is desirable to consider as 1 - 10 % of the weight to the total quantity of the (A) component and the (B) component from the point of the balance of a photoresist and the properties (hardenability, flexibility (elongation), etc.) of the hardened material obtained, and it is more desirable to consider as 3 - 5 % of the weight. When it is in the inclination which becomes inadequate [photo-curing] for this blending ratio of coal to be less than 1 % of the weight and exceeds 10 % of the weight, the properties (hardenability, flexibility (elongation), etc.) of the hardened material obtained are in the inclination to fall generally.

[0022] The photo-setting resin constituent of this invention can be used for a coating. In that case, nature or the synthetic macromolecule matter, a bulking agent, an extender, a pigment, polymerization inhibitor, a leveling agent, a modifier, a plasticizer, etc. can be added to the photo-setting resin constituent of this invention if needed.

[0023] As naturally-occurring-polymers matter, fats and oils etc. are mentioned, as fats and oils, the linseed oil, tung oil, soybean oil, castor oil, epoxidized oil, etc. are mentioned, and an unsaturated polyester resin, vinyl ester resin, vinyl urethane resin, vinyl ester urethane resin, the poly isocyanate, poly epoxide, epoxy end poly oxazolidone, acrylic resin, alkyd resins, urea-resins, melamine resin, a polydien system elastomer, saturated polyester, saturation polyethers, a cellulosic, etc. are mentioned as synthetic macromolecule matter, for example. As a cellulosic, a nitrocellulose and cellulose acetate butylate are mentioned, for example.

[0024] As a bulking agent and an extender, a calcium carbonate, talc, a mica, clay, silica powder, colloidal silica, a barium sulfate, an aluminum hydroxide, zinc stearate, etc. are mentioned, for example. As a pigment, a zinc white, red ocher, an azo pigment, etc. are mentioned, for example.

[0025] As polymerization inhibitor, hydroquinone, hydroquinone monomethyl ether, benzoquinone, p-tert-butyl carbitol, 2, and 6-G tert-butyl-4-methyl phenol etc. is mentioned, for example. As a leveling agent, a polyether denaturation dimethylpolysiloxane copolymerization object, a polyester denaturation dimethylpolysiloxane copolymerization object, a polyether denaturation methyl alkyl polysiloxane copolymerization object, an aralkyl denaturation methyl alkyl polysiloxane copolymerization object, etc. are mentioned, for example.

[0026] As a plasticizer, for example A dihydric alcohol ester system plasticizer, other ester system plasticizers, An epoxy system plasticizer, a polyester plasticizer, etc. are mentioned. As a dihydric alcohol ester system plasticizer Diethylene glycol dibenzoate, triethylene glycol di-2-ethylbutyrate, etc. are mentioned. For example, as other ester system plasticizers For example, tributyl phosphate, triphenyl

phosphate, phosphoric-acid tree 2-ethylhexyl, Adipic-acid dibutyl, di-n-hexyl adipate, di(2-ethylhexyl) azelate, a dibutyl sebacate, a dioctyl sebacate, a diethyl phthalate, dibutyl phthalate, di-n-octyl phthalate, butyl oleate, etc. are mentioned.

[0027] Although the photo-setting resin constituent of this invention has low usable viscosity as a non-solvent mold coating, an organic solvent can also be used by the case. What was illustrated as an organic solvent used as an organic solvent, for example in order to obtain the aforementioned (A) component is mentioned. Although the blending ratio of coal of said nature or the synthetic macromolecule matter, a bulking agent, an extender, a pigment, polymerization inhibitor, a leveling agent, a modifier, a plasticizer, and an organic solvent is suitably chosen by the application of the coating obtained and it is not restricted especially, as for the total amount of each component in the case of blending these, it is desirable to consider as 0.01 % of the weight - 50 % of the weight to the weight of a coating.

[0028] As an approach of coating-izing, well-known approaches, such as the paint shaker method, the roll mill method, the sand mill method, the De Dis parser method, the kneader method, and high-speed impeller mil relation, can be used, for example. Paint can be presented with the coating of this invention according to the usual method of application. On the occasion of paint, the air spray method, an airless spray machine, an electrostatic-coating machine, immersion, a roll coating machine, a brush, etc. can be used, for example.

[0029] The coating of this invention has outstanding *****, and can use it for paint of inorganic building materials, such as metal materials, such as iron and aluminum, a calcium silicate board, a pulp cement board, a light weight concrete plate, an asbestos cement board, and mortar, wood, paper, a plastics base material, etc., and a paint film can be stiffened after paint by irradiating ultraviolet rays at a paint film by making a high pressure mercury vapor lamp, a metal halide lamp, etc. into the light source.

[0030]

[Example] Next, this invention is not restricted by these although an example and the example of a comparison explain this invention to a detail. In addition, unless the "section" and "%" have a notice especially in below, they are weight criteria altogether.

[0031] The example 1 (urethane acrylate compound -1) of manufacture

After making air gas introduce into the reaction container equipped with an agitator, a thermometer, a cooling pipe, and air gas installation tubing, the 2-hydroxyethyl acrylate (2-HEA) 232 section and polyoxy tetramethylene glycol (the Hodogaya Chemical Co., Ltd. make --) PTG850SN, the number-average-molecular-weight 868 434 section, and a polyethylene glycol (the Sanyo Chemical Industries, Ltd. make --) about [PEG400 and / number-average-molecular-weight] -- the 400 220 section, the hydroquinone monomethyl ether 0.7 section, and a dibutyl tin JIRAU rate (the product made from Tokyo Fine chemical --) The L101 0.7 section was taught, and it was kept warm after the temperature up at 70 degrees C at 70-75 degrees C, and reacted by carrying out homogeneity dropping of the isophorone diisocyanate (made in [Huels Japan], VESTANAT IPDI) 444 section in 3 hours. When it was made to react after the completion of dropping for about 5 hours, it checked that isocyanate had disappeared as a result of IR measurement, and the reaction was ended, and solid content obtained about 100% of urethane acrylate compound.

[0032] The example 2 (urethane acrylate compound -2) of manufacture

After making air gas introduce into the reaction container equipped with an agitator, a thermometer, a cooling pipe, and air gas installation tubing, the 2-hydroxyethyl acrylate (2-HEA) 232 section and polyoxy tetramethylene glycol (the Hodogaya Chemical Co., Ltd. make --) PTG850SN, the number-average-molecular-weight 868 434 section, and a polyethylene glycol (the Sanyo Chemical Industries, Ltd. make --) about [PEG400 and / number-average-molecular-weight] -- the 400 220 section, the hydroquinone monomethyl ether 0.7 section, and a dibutyl tin JIRAU rate (the product made from Tokyo Fine chemical --) Teach the L101 0.7 section and it is kept warm after a temperature up at 70 degrees C at 70-75 degrees C. It reacted by carrying out homogeneity dropping of the mixed liquor object of the isophorone diisocyanate (made in [Huels Japan], VESTANAT IPDI) 295 section, and the tolylene diisocyanate (product [made from Japanese Polyurethane], coronate T-80) 117 section in 3

hours. When it was made to react after the completion of dropping for about 5 hours, it checked that isocyanate had disappeared as a result of IR measurement, and the reaction was ended, and solid content obtained about 100% of urethane acrylate compound.

[0033] The example 3 (urethane acrylate compound -3) of manufacture

After making air gas introduce into the reaction container equipped with an agitator, a thermometer, a cooling pipe, and air gas installation tubing, the 2-hydroxyethyl acrylate (2-HEA) 232 section and polyoxy tetramethylene glycol (the Hodogaya Chemical Co., Ltd. make --) the glycol compound (the Toho Chemical Industry Co., Ltd. make --) of PTG850SN, the number-average-molecular-weight 868 434 section, and a polyoxyethylene polypropylene alkyl ether mold About 7 b+d c in PEPORU B-044, and number-average-molecular-weight about 610 general formula (II) The abbreviation 2 335 section, the hydroquinone monomethyl ether 0.7 section and a dibutyl tin JIRAU rate (the product made from Tokyo Fine chemical --) Teach the L101 0.7 section and it is kept warm after a temperature up at 70 degrees C at 70-75 degrees C. It reacted by carrying out homogeneity dropping of the mixed liquor object of the isophorone diisocyanate (made in [Huels Japan], VESTANAT IPDI) 295 section, and the tolylene diisocyanate (Japanese polyurethane company make, coronate T-80) 117 section in 3 hours. When it was made to react after the completion of dropping for about 5 hours, it checked that isocyanate had disappeared as a result of IR measurement, and the reaction was ended, and solid content obtained about 100% of urethane acrylate compound.

[0034] The example 4 (urethane acrylate compound -4) of manufacture

After making air gas introduce into the reaction container equipped with an agitator, a thermometer, a cooling pipe, and air gas installation tubing, the 2-hydroxyethyl acrylate (2-HEA) 232 section and polyoxy tetramethylene glycol (the product made from the BASF bitter taste chain gesellschaft --) about [PolyTHF250 and / number-average-molecular-weight] -- the 250 263 section, the hydroquinone monomethyl ether 0.5 section, and a dibutyl tin JIRAU rate (the product made from Tokyo Fine chemical --) The L101 0.5 section was taught, and it was kept warm after the temperature up at 70 degrees C at 70-75 degrees C, and reacted by carrying out homogeneity dropping of the isophorone diisocyanate (made in [Huels Japan], VESTANATIPDI) 444 section in 3 hours. When it was made to react after the completion of dropping for about 5 hours, it checked that isocyanate had disappeared as a result of IR measurement, and the reaction was ended, and solid content obtained about 100% of urethane acrylate compound.

[0035] The example 5 (urethane acrylate compound -5) of manufacture

After making air gas introduce into the reaction container equipped with an agitator, a thermometer, a cooling pipe, and air gas installation tubing, the 2-hydroxyethyl acrylate (2-HEA) 232 section and polyoxy tetramethylene glycol (the Hodogaya Chemical Co., Ltd. make --) about [PTG2000SN and / number-average-molecular-weight] -- the 2030 2132 section, the hydroquinone monomethyl ether 1.4 section, and a dibutyl tin JIRAU rate (the product made from Tokyo Fine chemical --) The L101 1.4 section was taught, and it was kept warm after the temperature up at 70 degrees C at 70-75 degrees C, and reacted by carrying out homogeneity dropping of the isophorone diisocyanate (made in [Huels Japan], VESTANAT IPDI) 444 section in 3 hours. When it was made to react after the completion of dropping for about 5 hours, it checked that isocyanate had disappeared as a result of IR measurement, and the reaction was ended, and solid content obtained about 100% of urethane acrylate compound.

[0036] The number of combination mols in the examples 1-5 of manufacture is shown in Table 1.

[Table 1]

表 1 配 合

単位モル

	製造例1	製造例2	製造例3	製造例4	製造例5
IPDI	2.00	1.33	1.33	2.00	2.00
TDI	—	0.67	0.67	—	—
PolyTHF250	—	—	—	1.05	—
PTG850SN	0.50	0.50	0.50	—	—
PTG2000SN	—	—	—	—	1.05
PEG400	0.55	0.55	—	—	—
B-044	—	—	0.55	—	—
2-HEA	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00

[0037] As a photopolymerization nature monomer which has the partial saturation double bond in which photo-curing is possible in [one or more] 1 molecule to the urethane acrylate compound obtained in an example 1 - the examples 1, 2, and 3 of 3 manufactures To what was blended 20% of the weight, polyethylene-glycol diacrylate (the Dai-Ichi Kogyo Seiyaku Co., Ltd. make, PE300) The photo-setting resin constituent was prepared by blending benzyl dimethyl ketal (the Dai-Ichi Kogyo Seiyaku Co., Ltd. make, BDK) 3% of the weight to the total quantity with an urethane acrylate compound and a photopolymerization nature monomer as a photopolymerization initiator, and mixing to homogeneity.

[0038] As a photopolymerization nature monomer which has the partial saturation double bond in which photo-curing is possible in [one or more] 1 molecule to the urethane acrylate compound obtained in the example 2 of example 4 manufacture To what was blended 10% of the weight, polyethylene-glycol diacrylate (the Dai-Ichi Kogyo Seiyaku Co., Ltd. make, PE300) The photo-setting resin constituent was prepared by blending benzyl dimethyl ketal (the Dai-Ichi Kogyo Seiyaku Co., Ltd. make, BDK) 3% of the weight to the total quantity with an urethane acrylate compound and a photopolymerization nature monomer as a photopolymerization initiator, and mixing to homogeneity.

[0039] As a photopolymerization nature monomer which has the partial saturation double bond in which photo-curing is possible in [one or more] 1 molecule to the urethane acrylate compound obtained in the example 1 of a comparison - the examples 4 and 5 of 2 manufactures To what was blended 20% of the weight, polyethylene-glycol diacrylate (the Dai-Ichi Kogyo Seiyaku Co., Ltd. make, PE300) The photo-setting resin constituent was prepared by blending benzyl dimethyl ketal (the Dai-Ichi Kogyo Seiyaku Co., Ltd. make, BDK) 3% of the weight to the total quantity with an urethane acrylate compound and a photopolymerization nature monomer as a photopolymerization initiator, and mixing to homogeneity.

[0040] Evaluation hard facing nature evaluation : After applying the photo-setting resin constituent obtained from the above-mentioned example and the example of a comparison using a bar coating machine on a glass plate so that hardening film thickness may be set to 10 micrometers, With a black light (6kW, 80W [/cm] high pressure mercury vapor lamp 2 LGT, UV irradiation equipment; Japan Storage Battery Co., Ltd. make) Whenever it carried out radiation hardening by part (1 time of exposure about 150 mJ/cm²) for 20m/in 80W [/cm] high-pressure mercury-vapor lamp 1 LGT, the irradiation range of 15cm, and conveyor rate, finger touch of the paint film front face was carried out, and the hardening degree on the front face of a paint film was evaluated.

O :full hardening, ** : it is un-hardening and x:un-hardening [0041] a little. The elongation percentage of a hardening paint-film film, tensile-strength measurement: After applying the photo-setting resin constituent obtained from the above-mentioned example and the example of a comparison using an applicator on a glass plate so that hardening film thickness may be set to 50 micrometers, what carried out exposure full hardening with the above-mentioned black light by part (1 time of exposure about 500 mJ/cm²) for 5m/in 80W [/cm] high-pressure mercury-vapor lamp 1 LGT, the irradiation range of 15cm, and conveyor rate was used. Evaluation cut down the hardening film with the environmental temperature of 20 degrees C to the rectangle with a die length [of 50mm], and a width of face of

15mm, adjusted it to test span 25mm, it performed hauling until the hardening film fractured it the rate for 10mm/in hauling rate, and it asked for the elongation (mm), the count elongation percentage (%) from reinforcement (kgf), and tensile strength at the time of fracture from the after-mentioned formula.

[0042]

[Equation 1]

$$\begin{aligned} \text{伸び率 (\%)} &= \left[\frac{\text{破断時の伸び (mm)}}{\text{テストスパン (mm)}} \right] \times 100 \\ \text{抗張力 (kgf/cm}^2\text{)} &= \left[\frac{\text{破断時の強度 (kgf)}}{(A \times B)} \right] \end{aligned}$$

A: 硬化フィルム試験片の幅 (cm)
B: 硬化フィルム試験片の厚さ (cm)

[0043] the passage of time of a hardening paint film -- yellowing -- whenever -- evaluation: -- to what performed white baking finish on the processing steel plate (the product made from Japanese Test panel, 150mmx70mmx2mm) After applying the photo-setting resin constituent obtained from the above-mentioned example and the example of a comparison using a bar coating machine so that hardening film thickness may be set to 10 micrometers, What carried out exposure full hardening with the above-mentioned black light by part (1 time of exposure about 500 mJ/cm²) for 5m/in 80W [/cm] high-pressure mercury-vapor lamp 1 LGT, the irradiation range of 15cm, and conveyor rate was used. the XYZ system tristimulus values to which evaluation measured the paint film after 48-hour progress with the color difference meter (the Nippon Denshoku Industries Co., Ltd. make, SZ-sigma 80) with the paint film and sunshine weatherometer (the Suga Test Instruments Co., Ltd. make, WEL-SUN-HC) after UV irradiation hardening -- a hunter's color difference type -- the color difference (deltaE) -- asking -- thereby -- passing -- the time -- yellowing -- whenever was evaluated. In addition, deltaE made three or less good.

[0044]

[Equation 2]

$$\Delta E = \left[(\Delta L)^2 + (\Delta a)^2 + (\Delta b)^2 \right]^{1/2}$$

ΔL、Δa、Δb: ハンターの色差式における二つの表面色の明度指数L及びクロマティックネス指数a、bの差。

ここで、 $L = 10 Y^{1/2}$
 $a = 17.5 \frac{(1.02X - Y)}{Y^{1/2}}$
 $b = 7.0 \frac{(Y - 0.847Z)}{Y^{1/2}}$
 L: ハンターの色差式における明度指数
 a、b: ハンターの色差式におけるクロマティックネス指数
 X、Y、Z: XYZ系における三刺激値

[0045] A result is shown in Table 2.

[0046]

[Table 2]

表 2 評価結果

測定項目		実施例				比較例	
		1	2	3	4	1	2
表面硬化性	1回照射	△	△	△	△	△	×
	2回照射	○	○	○	○	○	×～△
	3回照射	○	○	○	○	○	△
伸び率 (%)		60	50	50	60	10以下	110
抗張力 (kgf/cm ²)		60	60	50	110	360	40
経時黄変度		0.4	3.0	2.6	1.9	2.2	1.2
色差 (ΔE)		良好	良好	良好	良好	良好	良好

[0047] In 80W [/cm] high-pressure mercury-vapor lamp 1 LGT, the irradiation range of 15cm, and 20m conditions for /(1 time of exposure about 150 mJ/cm²) in conveyor rate, full hardening of the photo-setting resin constituent obtained in the examples 1-4 is carried out twice by exposure (ultraviolet-rays exposure about 300 mJ/cm²), and the elongation percentage also has 50% or more and flexibility.

moreover, the passage of time -- yellowing -- also whenever [all] are three or less and the good paint film property is shown. the photo-setting resin constituent obtained in the example 1 of a comparison -- the passage of time of hard facing nature or a hardening paint film -- yellowing -- whenever had become the paint film in which an elongation percentage is inferior to 10% or less of flexibility greatly, although it was almost equivalent to examples 1-4. moreover, the photo-setting resin constituent obtained in the example 2 of a comparison -- the flexibility of a hardening paint film -- excelling -- tensile strength and the passage of time -- yellowing -- although also whenever was almost equivalent to the example, hard facing nature had become the paint film which is greatly inferior.

[0048]

[Effect of the Invention] a photo-setting resin constituent according to claim 1 to 4 improves the hard facing nature of a paint film, maintaining a good elongation percentage and breaking strength, i.e., flexibility, -- making -- the passage of time of the paint film after hardening -- there can be little yellowing, and can apply as a non-solvent mold by hypoviscosity, and it can provide with a cheap ingredient. moreover, a coating according to claim 5 improves the hard facing nature of a paint film, maintaining a good elongation percentage and breaking strength, i.e., flexibility, -- making -- the passage of time of the paint film after hardening -- there can be little yellowing, and can apply as a non-solvent mold by hypoviscosity, and it can provide with a cheap ingredient.

[Translation done.]

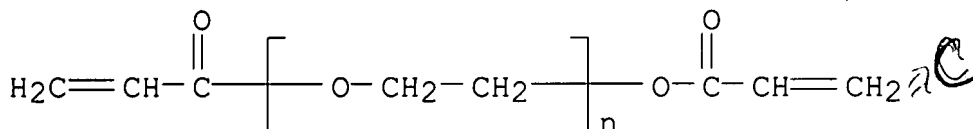
131:273235 Photocurable resin compositions and solventless coatings having low yellowing, excellent elongation, and **tensile strength**. Yukyasu, Kenichi; Hamada, Keiji (Hitachi Chemical Co., Ltd., Japan). Jpn. Kokai Tokkyo Koho JP 11279240 A **19991012** Heisei, 9 pp. (Japanese). CODEN: JKXXAF. APPLICATION: JP 1998-84532 19980330.

AB Title compns. comprise (A) urethane compds. having unsatd. bond at both ends, (B) photopolymerizable monomers having ≥ 1 photocurable unsatd. bond, (C) photopolymn. initiators. Urethane compds. are manufd. by reaction of (a) isocyanates having 2 NCO groups, (b) polytetramethylene glycols having M_n 300-1300, (c) $HO(CH_2RCH_2O)_aH$ ($a \geq 1$; $R = H, Me$; $M_n \leq 700$) or $HO(CH_2CH_2O)_b(CH_2RCH_2O)_c(CH_2CH_2O)_dH$ ($a, b, c, d \geq 1$; M_n 300-1000), and (d) hydroxy-contg. unsatd. compds. Thus, a coating contg. urethane acrylate [prepd. from 2-hydroxyethyl acrylate 2.00, polytetramethylene glycol (PTG 850SN) 0.50, polyethylene glycol (PEG 400) 0.55, and IPDI (Vestanat IPDI) 2.00 mol], 20% polyethylene glycol diacrylate (PE 300), and 3% (based on amt. of urethane acrylate and PE 300) benzyl di-Me ketal showed good curability, elongation 60%, and **tensile strength** 60 kg/cm².

(photocurable resin compns. and solventless coatings having low yellowing, good elongation, and **tensile strength**)

CN 2-Propenoic acid, 2-hydroxyethyl ester, polymer with
1,3-diisocyanatomethylbenzene, α -hydro- ω -hydroxypoly(oxy-
1,4-butanediyl), α -hydro- ω -hydroxypoly(oxy-1,2-
ethanediyl), 5-isocyanato-1-(isocyanatomethyl)-1,3,3-
trimethylcyclohexane and α -(1-oxo-2-propenyl)- ω -[(1-oxo-
2-propenyl)oxy]poly(oxy-1,2-ethanediyl) (9CI) (CA INDEX NAME)

CCI PMS



~~CH₂Cl~~

~~10-3~~

~~view~~

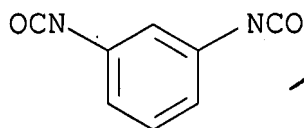
~~photo~~

~~(in app)~~

~~other~~

CM 2

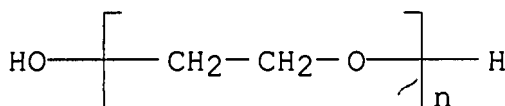
CRN 26471-62-5
 CMF C9 H6 N2 O2
 CCI IDS



D1-Me

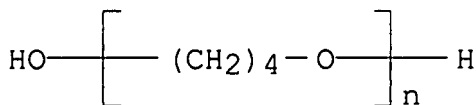
CM 3

CRN 25322-68-3
 CMF (C2 H4 O)_n H2 O
 CCI PMS



CM 4

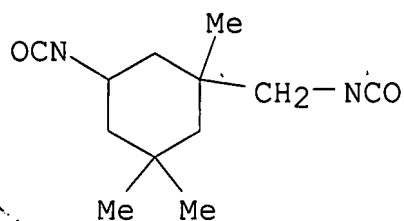
CRN 25190-06-1
 CMF (C4 H8 O)_n H2 O
 CCI PMS



CM 5

CRN 4098-71-9

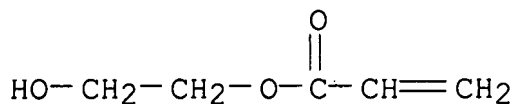
CMF C12 H18 N2 O2



CM 6

CRN 818-61-1

CMF C5 H8 O3



RN 245672-75-7 HCA

CN 2-Propenoic acid, 2-hydroxyethyl ester, polymer with 1,3-diisocyanatomethylbenzene, α -hydro- ω -hydroxypoly(oxy-1,4-butanediyl), 5-isocyanato-1-(isocyanatomethyl)-1,3,3-trimethylcyclohexane, α -(1-oxo-2-propenyl)- ω -[(1-oxo-2-propenyl)oxy]poly(oxy-1,2-ethanediyl) and Pepol B 044 (9CI) (CA INDEX NAME)

CM 1

CRN 245671-36-7

CMF Unspecified

CCI PMS, MAN

*** STRUCTURE DIAGRAM IS NOT AVAILABLE ***

CM 2

CRN 26570-48-9

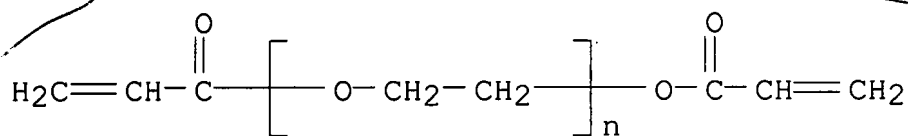
CMF (C2 H4 O)_n C6 H6 O3

CCI PMS

in example
of applicant

UAI

2-hydroxy ethyl acrylate

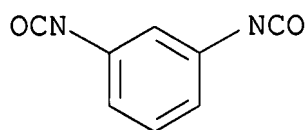


CM 3

CRN 26471-62-5

CMF C9 H6 N2 O2

CCI IDS



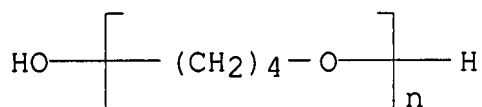
D1-Me

CM 4

CRN 25190-06-1

CMF (C4 H8 O)_n H2 O

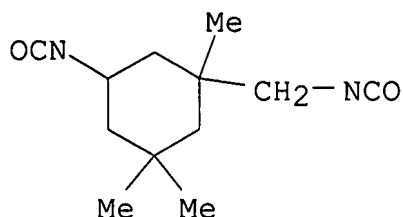
CCI PMS



CM 5

CRN 4098-71-9

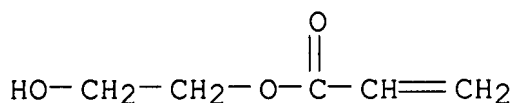
CMF C12 H18 N2 O2



CM 6

CRN 818-61-1

CMF C5 H8 O3



- IC ICM C08F290-06
ICS C09D004-06; C09D005-00; C09D175-16; C08G018-67
- CC 42-10 (Coatings, Inks, and Related Products)
- ST photocurable urethane resin solventless coating; isocyanate polyoxyalkylene glycol copolymer photocurable; yellowing free photocurable urethane solventless coating; elongation photocurable urethane solventless coating; **tensile strength** photocurable urethane solventless coating
- IT Polyurethanes, uses
(acrylate-terminated, polymers; photocurable resin compns. and solventless coatings having low yellowing, good elongation, and **tensile strength**)
- IT Coating materials
(flexible; photocurable resin compns. and solventless coatings having low yellowing, good elongation, and **tensile strength**)
- IT Coating materials
(photocurable; photocurable resin compns. and solventless coatings having low yellowing, good elongation, and **tensile strength**)
- IT Polyurethanes, uses
(polyoxyalkylene-; photocurable resin compns. and solventless coatings having low yellowing, good elongation, and **tensile strength**)
- IT Coating materials
(solventless; photocurable resin compns. and solventless coatings

having low yellowing, good elongation, and **tensile strength**)

IT 83104-79-4 245666-10-8 **245666-11-9** 245672-73-5
245672-74-6 **245672-75-7**

(photocurable resin compns. and solventless coatings having low yellowing, good elongation, and **tensile strength**)

L43 ANSWER 32 OF 45 HCA COPYRIGHT 2007 ACS on STN

111:175400 UV-curable acrylic resin compositions for supports used in **recording** disks. Ukaji, Takashi; Sato, Shinya; Matsumura, Yoshio (DeSoto, Inc., USA; Japan Synthetic Rubber Co., Ltd.). Jpn. Kokai Tokkyo Koho JP 01036615 A **19890207** Heisei, 14 pp. (Japanese). CODEN: JKXXAF. APPLICATION: JP 1987-192544 19870731.

AB The title comps. comprise (A) ethylenically unsatd. carboxylic acids 2-20, (B) epoxy (meth)acrylates contg. ≥ 2 (meth)acryloyl groups 10-85, (C) poly(meth)acrylate esters of polyhydric (≥ 3) alcs. 5-55, and (D) photopolymn. initiators 0.1-15%. Epoxy acrylate (EA 1370) 40, trimethylolpropane triacrylate 12, tricyclodecanediyl dimethylene diacrylate (SA 1002) 20.9, silicone acrylate oligomer 0.3, isophoronyl acrylate 9, acrylic acid 13, 1-hydroxycyclohexyl Ph ketone 2.5, benzophenone 1.2, and 4-dimethylaminobenzoic acid 1.2 parts were mixed, coated (200 μ m) on a reinforced glass plate, pressed with a stamper, irradiated with UV at 500 mJ/cm², vacuum-metalized with Al, and coated with an UV-curable epoxy resin, giving a **recording** support with good transfer properties and substrate adhesion.

IT **88177-19-9DP**, reaction products with hydroxyl-terminate ethoxylate dimethylsiloxanes, polymers with acrylic compds. (prepn. of, for **recording** disk supports)

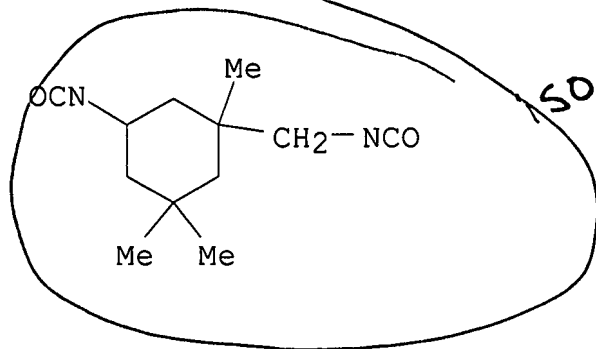
RN 88177-19-9 HCA

CN 2-Propenoic acid, 2-hydroxyethyl ester, polymer with 5-isocyanato-1-(isocyanatomethyl)-1,3,3-trimethylcyclohexane (9CI) (CA INDEX NAME)

CM 1

CRN 4098-71-9

CMF C12 H18 N2 O2

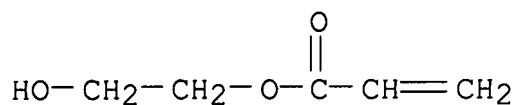


isophorone
diisocyanate
UAI A

CM 2

CRN 818-61-1

CMF C5 H8 O3



- IC ICM C08F299-00
 CC 37-6 (Plastics Manufacture and Processing)
 Section cross-reference(s): 38, 74
 ST UV curable acrylic resin; transfer **recording** support
 acrylic resin
 IT Siloxanes and Silicones, preparation
 (acrylic-epoxy, prepn. of, for **recording** disk supports)
 IT Epoxy resins, preparation
 (acrylic-siloxane-, prepn. of, for **recording** disk
 supports)
 IT **Recording** apparatus
 (disks, supports for, acrylate polymers contg. epoxy and silicone
 segments)
 IT Acrylic polymers, preparation
 (epoxy-siloxane-, prepn. of, for **recording** disk
 supports)
 IT Polymerization catalysts
 (photochem., acrylic compns., UV-curable, for **recording**
 disk supports)
 IT 79-10-7DP, 2-Propenoic acid, polymers with acrylic compds.
 868-77-9DP, polymers with acrylic compds. 2223-82-7DP, polymers
 with acrylic compds. 13048-33-4DP, polymers with acrylic compds.
 15625-89-5DP, Trimethylolpropane triacrylate, polymers with acrylic
 compds. 28961-43-5DP, polymers with acrylic compds.
 42594-17-2DP, polymers with acrylic compds. 64401-02-1DP, Viscoat
 700, polymers with acrylic compds. **88177-19-9DP**, reaction
 products with hydroxyl-terminate ethoxylate dimethylsiloxanes,
 polymers with acrylic compds. 105650-05-3DP, Epoxy ester 3002A,
 polymers with acrylic compds. 121890-50-4DP, EA 1370, polymers
 with acrylic compds.
 (prepn. of, for **recording** disk supports)